Über die Konstitution des Chinolingelb.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Baboo Mehta

aus Savarkundla (Kathiawar)
Indien

BONN 1937

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Referent: Prof. Dr. Robert W i z i n g e r
Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. Paul P f e i f f e r.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Mutter!

Meinem lieben Vater!

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Profeſſor Dr. R. Wizinger, auf deſſen Veranlaſſung dieſe Arbeit ausgeführt wurde, ſage ich für ſeine wertvollen Anregungen und ſeine verſtändnisvolle Hilfsbereitſchaft meinen herzlichſten Dank.

Außerdem möchte ich auch an dieſer Stelle meine Dankbarkeit Ausdruck verleihen gegen „The Bhavnager State ſowie Shriyut Pattani Shishta Padarohan Smarak Fund", die mir in großzügiger Weiſe durch Gewährung der erforderlichen Mittel ermöglicht hat, mein Studium in Deutſchland durchzuführen.

Theoretischer Teil.

Nach den neuen Anſchauungen über die Beziehungen zwiſchen Konſtitution und Farbe, wie ſie vor einigen Jahren von W. Dilthey und R. Wizinger[1]) entwickelt wurden, läßt ſich die Geſamtheit der organiſchen Farbſtoffe in ſehr einfacher Weiſe in die Klaſſe der Farbſalze und der intramolekular ionoiden Verbindungen einteilen.

Dieſe Anſchauungen laſſen ſich in folgender Weiſe kurz zuſammenfaſſen:

In einem Farbſalz iſt der Chromophor ein koordinativ ungeſättigtes ionoides Einzelatom z. B. ein C- oder N- oder O-Atom[2]). Das Ion kann ſowohl poſitiv wie auch negativ geladen ſein. Durch poſitivierende Auxochrome (CH_3O-, HO-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-, uſw.) wird der elektropoſitive Charakter verſtärkt, und die Farbe eines poſitiven Ions mit koordinativ ungeſättigtem Zentralatom vertieft und intenſiviert. Durch negativierende Auxochrome oder Antiauxochrome (-NO, $-NO_2$, $\rangle C{=}O$, $-N{=}N-$, $\rangle SO_2$ u. a.) wird der elektronegative Charakter verſtärkt, und die Farbe eines negativen Ions mit koordinativ ungeſättigtem Zentralatom vertieft und intenſiviert. Die amphoteren Auxochrome ($\rangle C{=}C\langle$, Aryle.) wirken ſowohl in poſitiven wie in negativen Ionen mit koordinativ ungeſät-

1. W. Dilthey und R. Wizinger: J.

2) Schwefel, Selen, Tellur u. a. Elemente können ebenfalls als Chromophor auftreten.

tigtem Zentralatom farbvertiefend. Sie erleichtern ſowohl das Zuſtandekommen eines poſitiven wie eines negativen Ions. Maßgebend für die Art der elektriſchen Ladung iſt das andere Ion [3]).

Wirken nun in einer Verbindung mit zwei koordinativ ungeſättigten Atomen z. B. in Verbindungen des Typs:

R—CH=CH—R oder R—N=N—R oder R—CH=N—R

u. a. auf das eine koordinativ ungeſättigte Atom Auxochrome, auf das andere aber Antiauxochrome ein, ſo entſtehen je nach Zahl und Art der Auxochrome und Antiauxochrome ein ſchwächerer oder ſtärkerer elektriſcher Gegenſatz zwiſchen beiden Molekularhälften d. h. es entſtehen Übergangsſtufen zwiſchen:

(I) R—E=E—R und (II) $R—\overset{+}{E}—\overline{E}—E$ (E=CH, N u. a.)

In beiden Verbindungen bildet ſich ein mehr oder weniger ſtarkes Dipolmoment aus. Wir ſprechen hier von intramolekular ionoiden Zuſtand [4]). Formel II darf jedoch nur benutzt werden für Dipole, bei denen der elektriſche Gegenſatz zwiſchen den beiden koordinativ ungeſättigten Atomen ſo ſtark ausgeprägt iſt wie zwiſchen Kation und Anion eines Farbſalzes. Eine ſolche Verbindung muß die Farbtiefe und die Farbintenſität eines Farbſalzes beſitzen. Dies ſind jedoch extreme Fälle. In der Mehrzahl der Fälle liegen Übergangsſtufen vor, deren Farben umſo tiefer und intenſiver ſind, je größer der elektriſche Gegenſatz im Molekül iſt.

Es iſt nun durchaus nicht nötig, daß die beiden koordinativ ungeſättigten Atome unmittelbar nebeneinander liegen wie bei den Derivaten des Stilbens, Azobenzols uſw. In komplizierten Fällen können ſie ſogar an weiter voneinander entfernten Stellen eines Moleküls liegen.

Durch dieſe Auffaſſung ſind die Farben aller nicht ſalzartigen organiſchen Verbindungen verſtändlich, und es wird nun auch hier

---

3) R. Wizinger: Ztſchr. angew. Chem. 39, 564 (1928).

4) Näheres hierüber ſ. R. Wizinger, Habilitationsſchrift. Bonn 1927. Ztſchr. angew. Ch. 42, 669 (1929).

eine einfache Syſtematik ermöglicht.

Genau wie bei den Farbſalzen die Haupteinteilung erfolgte nach der Natur des koordinativ ungeſättigten ionoiden Zentralatoms in Carbenium-, Azenium-, Oxeniumſalzen uſw., ſo erfolgt ſie auch hier nach der Natur des Paares koordinativ ungeſättigter Atome, zwiſchen denen ein elektriſcher Gegenſatz herrſcht (z. B. $=C=C=$, $-N=N-$ und $=C=O$) [5]).

Durch Übertragung dieſer Betrachtung auf die Derivate des Äthylens läßt ſich zeigen, daß bei einer außerordentlich großen Zahl organiſcher Verbindungen die Farbe ihre Erklärung findet aus dem Vorliegen eines elektriſchen Gegenſatzes zwiſchen zwei koordinativ ungeſättigten C-Atomen: alſo durch Übergangsſtufen von

$$=C=C= \quad \text{nach} \quad =\overset{+}{C}-\overline{C}=.$$

Es iſt ſo gelungen, zahlreiche farbige Verbindungen, denen bisher recht verſchiedenartige Chromophore zugeſchrieben wurden, wie Nitroſogruppe, Nitrogruppe, gekreuzte Doppelbindungen uſw. zu der einheitlichen großen Klaſſe der Äthylenfarbſtoffe überſichtlich zuſammenfaſſen.

Es zeigte ſich ſeinerzeit, daß alle Farbſtoffe bekannter Konſtitution ſich nach den angeführten Grundſätzen einordnen ließen mit alleiniger Ausnahme des Chinolingelb.

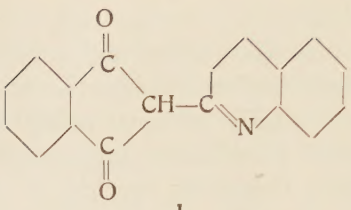
Chinolingelb iſt bekanntlich ſulfuriertes Chinophtalon. Auf Grund der Unterſuchungen von A. Eibner [6]) wurde dieſem die Konſtitutionsformel I gegeben. Mit dieſer Konſtitutionsformel iſt jedoch die recht intenſive Farbe der Verbindung unvereinbar [5])[7]).

---

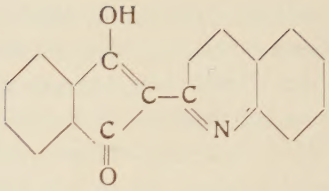
5) E. H. Bottke: Diſſertation, Bonn 1931.

6) A. Eibner und H. Merkel: Ber. 35, 2297 (1902); Ber. 37, 3006 (1904). A. Eibner und K. Hofmann: Ber. 37, 3011 (1904). A. Eibner: Ch. Z. 28, 1206 (1904).

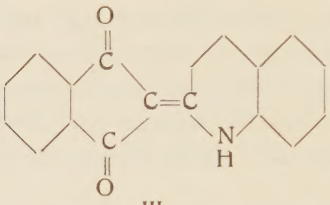
7) R. Wizinger: Organiſche Farbſtoffe, 48, LVII (1933). R. Kuhn: Naturw. 20, 618 (1932); R. Kuhn u. F. Bär: Ann. 516, 155 (1935).



I



II



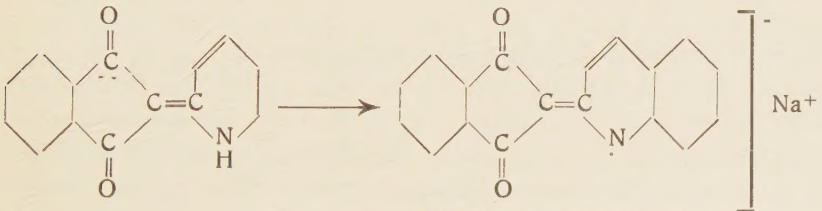
III

Als Farburſache kämen nur in Betracht ein elektriſcher Gegenſatz in den Gruppen =C=O und =C=N-. In einer Verbindung der angegebenen Struktur I kann jedoch dieſer elektriſche Gegenſatz nur ſchwach entwickelt ſein. Dagegen iſt die Farbe ſofort deutbar, wenn wir dem gelben Chinophtalon eine toutomere Formel zuſchreiben. Zwei toutomere Formeln ſind denkbar (II, III). In einer Subſtanz der Formel II liegt die Enolform des Chinolylindandions vor. In der Doppelbindung iſt das eine C-Atom negativiert durch eine Carbonylgruppe und den Chinolreſt (=C=N- iſt ein Antiauxochrom), das andere iſt poſitiviert durch die Hydroxylgruppe. Der Benzokern ſchwächt allerdings wegen der o-ſtändigen Carbonylgruppe die poſitivierende Wirkung etwas ab. So kann alſo in einer ſolchen Subſtanz das Dipolmoment in dieſer Äthylengruppe nicht ſtark ſein. Demnach iſt bei einer Verbindung dieſer Konſtitution nur wenig intenſive Farbe zu erwarten. In einer Verbindung der Formel III wird in der die beiden Ringe verknüpfenden Doppelbindung das eine C-Atom durch zwei Carbonylgruppen ſtark negativiert, das andere dagegen durch die Gruppe -NH- und einen Styrylreſt (amphoteres Auxochrom) poſitiviert. Hier iſt alſo ein ſtarkes Dipolmoment vorhanden; dieſe Verbindung muß intenſiv farbig

ſein. Formel III würde alſo am beſten die intenſive Farbe des Chinophtalons erklären. [7]).

Dieſe Formel läßt ſich auch noch durch eine Reihe von Tatſachen ſtützen: [8])

Nach Formel I und II wäre das Chinophtalon Chinolylindandion (Keto- bzw. Enolform). Da der Chinolinreſt negativierend wirkt, müßte das Chinophtalon ebenſo leicht wie Indandion ein Alkaliſalz geben. Dies iſt aber nicht der Fall. Indandion gibt ſchon mit verdünnter wäſſriger Natronlauge ein rotes Salz, ja ſogar mit Sodalöſung. Das Chinophtalon bildet erſt in abſolutem Alkohol mit Alkoholat ein rotes Salz, das bereits durch die Luftfeuchtigkeit raſch zerſetzt wird. Die Azidität des Chinophtalons iſt alſo beträchtlich geringer als die des Indandions in beſter Übereinſtimmung mit Formel III.

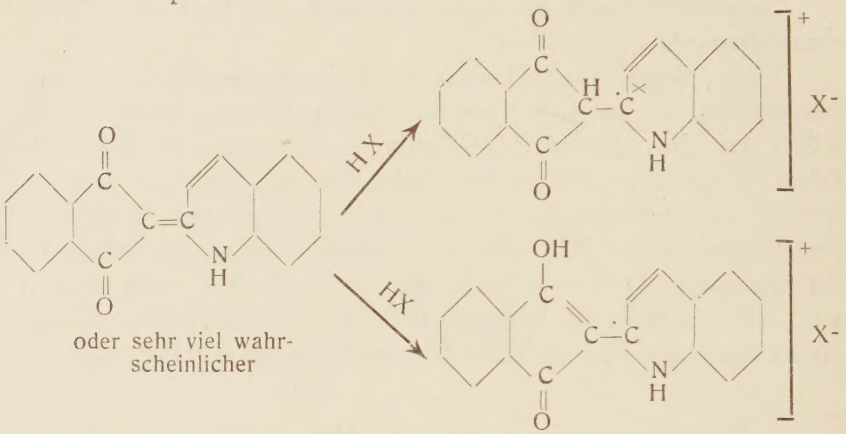


Na-Salz des Chinophtalons

Das Stickſtoffatom iſt hier zwar auch negativiert durch die Äthylengruppe mit den beiden Carbonylen, aber durch die Zwiſchenſchaltung der Äthylengruppe wird die negativierende Wirkung ſtark abgeſchwächt. Bekanntlich wird ganz allgemein die poſitiv- oder negativinduzierende Wirkung von Gruppen nur zu einem gewiſſen Bruchteil durch eine Äthylengruppe oder aromatiſchen Reſt hindurchgelaſſen (vgl. z. B. O_2N-OH und O_2N—⟨ ⟩— OH oder CH_3CO-OH und CH_3CO-CH=C ⟨ OH / CH_3). Der Waſſerſtoff am Stickſtoff muß alſo weniger ſauer ſein als der Waſſerſtoff des Indandions. Das Verhalten des Chinophtalons gegen ſtarke Säuren, ſowie gegen Brom läßt ſich am beſten unter Annahme von Formel III deuten.

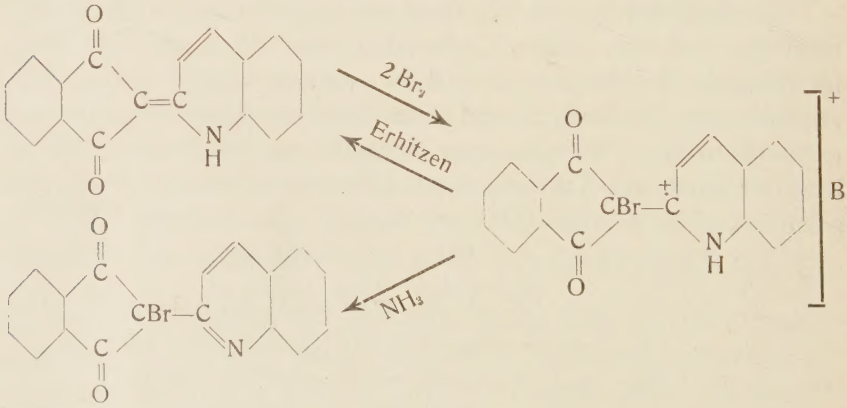
Mit ſtarken Säuren — konzentrierter Schwefelſäure, konzen-

trierter Bromwaſſerſtoffſäure — entſtehen tiefrote Salze [8])[9]) mit Carbeniumchromophor.



Durch Waſſer wird die Säure wieder abgeſpalten.

Mit Brom in Eiseſſig oder Chloroform entſteht ein orangefarbenes Tetrabromid vom Schmp. 235° C [9]). Drei von den Bromatomen ſind perbromidartig gebunden. Mit Ammoniak entſteht aus dem orangefarbenen Tetrabromid Monobromchinophtalon, farbloſe Blättchen vom Schmp. 179° C. Beim Erhitzen verliert das Tetrabromid ſein geſamtes Brom unter Rückbildung von Chinophtalon:

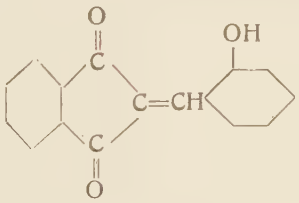


8) E. H. Bottke: Diſſertation, Bonn 1931.
9) Eibner und O. Lange. Ann. 315, 311 (1901).

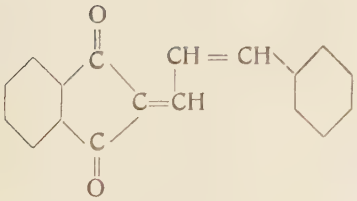
Es ſei nachdrücklich darauf hingewieſen, daß das Bromchinophtalon, das eine der Eibnerſchen Chinolingelbformel analoge Konſtitution beſitzt, farblos iſt. Hätte das Chinolingelb tatſächlich den urſprünglich angenommenen Aufbau, ſo wäre zu erwarten, daß auch das Bromchinophtalon intenſiv farbig wäre.

Dieſe Tatſachen ſprechen eindeutig dafür, daß das Chinolingelb nicht die Chinophtalonformel hat mit einfacher Bindung zwiſchen Chinolinring und Indandionring, ſondern daß eine Doppelbindung zwiſchen beiden Kernen vorliegen muß, die auf der Chinolinſeite poſitiviert und auf der Indandionſeite negativiert iſt, ſo daß aus dieſem Grunde Farbe auftritt.

Das Chinolingelb gehört alſo in die Reihe der Äthylenfarbſtoffe. Zu der gleichen Gruppe wie das Chinolingelb gehören auch die Kondenſationsprodukte von Aldehyden oder Ketonen mit Indandion, von denen St. v. Konſtanieki und L. Laczkowski [10]) ſowie E. H. Bottke [8]) einige beſchrieben haben z. B.

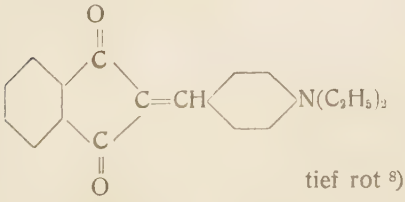


gelb [10])

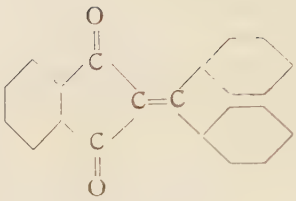


(Unterſcheidet ſich vom Chinophtalon durch das Fehlen der —NH-Gruppe)

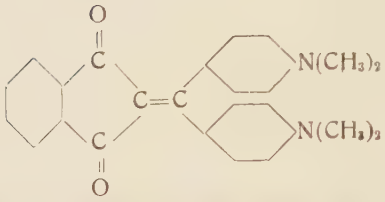
orange [10])



tief rot [8])



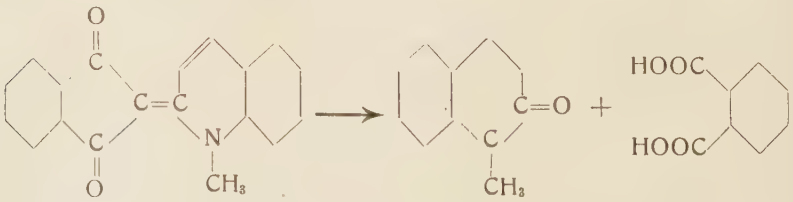
gelb [8])



intensiv blaustichig rot [8])

Diese kleine Zusammenstellung zeigt bereits deutlich, daß mit zunehmender Positivierung des einen C-Atomes die Farbe sich vertieft. Die Einführung von Dimethylaminogruppen bewirkt eine bathochrome Verschiebung des Farbtons von gelb nach intensiv blaurot.

R. Kuhn und Fr. Bär [11]) gelang die Methylierung des Chinolingelb. Kuhn hatte angenommen, daß Chinolingelb die Enolstruktur (II) besitze, da die Chinophtalonformel (I) die Farbe nicht erklärte. Die Methylierung wurde durchgeführt durch Behandlung des festen scharfgetrockneten Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in Xylol bei über 100° C. Gegen alle Erwartungen war das Produkt aber methoxylfrei. Erst unter den Bedingungen der Methylimidbestimmung wurde Jodmethyl abgespalten. Die Methylierung war also an Stickstoff erfolgt. Beim oxydativen Abbau wurde N-methyl-α-chinolon und Phtalsäure erhalten.



10) Ber. 30, 2138 (1897).

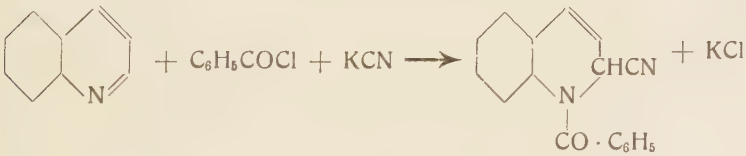
11) R. Kuhn: Naturw. 20, 618 (1932); R. Kuhn und Fr. Bär: Ann. 516, 155 (1935).

Das Methylchinolingelb, Schmp. 249° C, iſt etwas tieffarbiger als das Chinolingelb. Dieſer Befund ſtützt die von R. Wizinger abgeleitete Chinolingelbformel ſehr einprägſam. Auch R. Kuhn kommt im Gegenſatz zu ſeiner urſprünglichen Annahme zu dem Ergebnis, daß das Chinolingelb die Konſtitution III beſitzt. (Auf die Betrachtungen R. Kuhns über die Formulierung des Dipolcharakters ſoll hier nicht eingegangen werden).

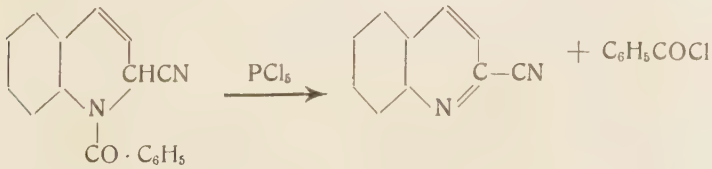
Das Ziel dieser Arbeit bestand jetzt darin, das Gebiet weiter auszubauen und eine weitere Stütze für die Konstitution des Chinolingelb als Äthylenfarbſtoff zu bringen. Der erſte Schritt ſollte ſein, das N-methylchinolingelb in klarer Syntheſe aufzubauen.

(1) Ich verſuchte auf folgende Weiſe die Syntheſe durchzuführen:

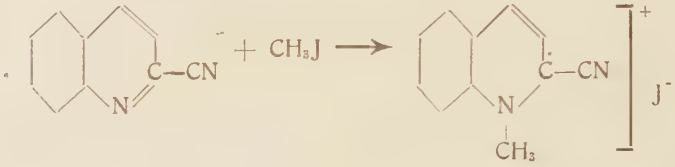
Chinolin wurde mit Benzoylchlorid und Kaliumcyanid in N-benzoyl-2-cyandihydrochinolin übergeführt.



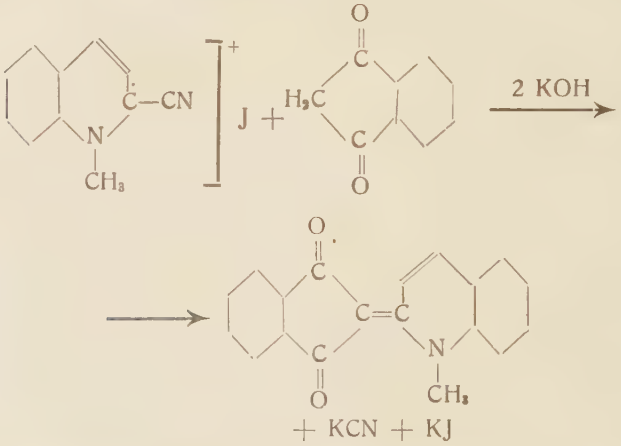
Hierbei iſt es unbedingt nötig, die angegebenen Konzentrationen von Waſſer und Benzoylchlorid genau einzuhalten (ſ. praktiſcher Teil), weil ſich ſonſt ein Additionsprodukt von Benzoylchlorid an Chinolin bildet, das ſich nur ſehr ſchwierig vom N-Benzoyl-2-cyan-dihydrochinolin trennen läßt. Das N-Benzoyl-2-cyan-dihydrochinolin konnte nach D.R.P. 280 170 A. Kaufmann, Frdl. 12 Teil 737. durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chloroform in 2-Cyanchinolin übergeführt werden:



Das 2-Cyanchinolin wurde umgefetzt zum 2-Cyanchinolinjodmethylat durch zwölfftündiges Erwärmen mit Methyljodid in einer Druckflafche:



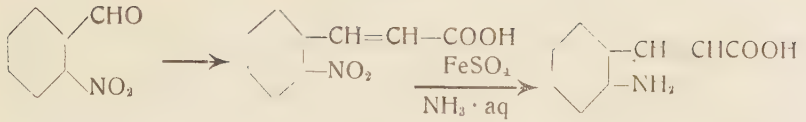
Das fo gewonnene Produkt verfuchte ich mit Indandion in alkalifch-alkoholifcher Löfung zu kondenfieren in der Erwartung, daß fich folgender Vorgang vollziehen würde:



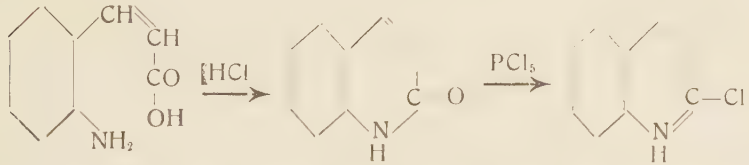
Allein, es wurden nur Kondenfationsprodukte des Indandions mit fich felbft gefaßt, wie Bis-, Tris- und Polyindandion. Die Kondenfationsfähigkeit des Cyanchinolinmethylats ift alfo zu gering.

(2) Ich fchlug deshalb einen anderen Weg ein:

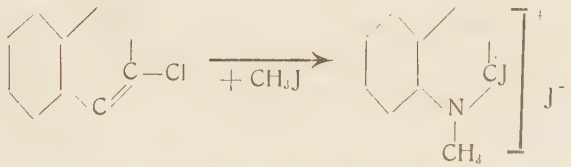
o-Nitrobenzaldehyd wurde unter den Bedingungen der bekannten Perkinfchen Zimtfäurefynthefe in o-Nitrozimtfäure überführt, diefe in ftark ammoniakalifcher Löfung mit Ferrofulfat zu o-Aminozimtfäure reduziert:



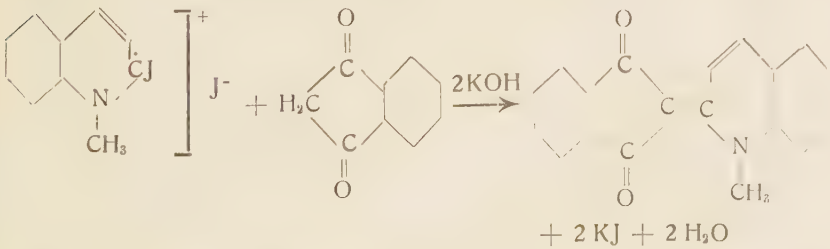
o-Aminozimtfäure wurde durch Kochen mit konz. Salzfäure in Carboftyril, und diefes mit Phospherpentachlorid in 2-Chlorchinolin übergeführt:



Durch Behandeln mit Methyljodid unter Druck wurde unter Austaufch des Chlors gegen Jod das Jodmethylat des 2-Jodchinolins erhalten.



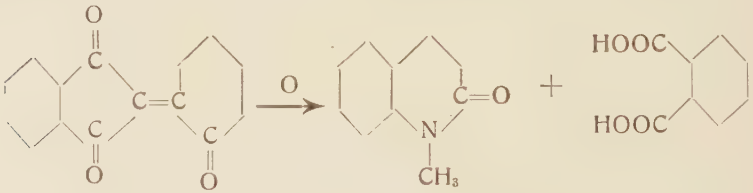
Äquimolekulare Mengen diefes Produktes und Indandion wurden nun in Methanol mit 2 Mol. Alkali erwärmt. Hier fand die erhoffte Kondenfation tatfächlich ftatt:



Das N-Methylchinolingelb fchied fich in fchönen gelborangefarbigen Nadeln aus. Es zeigt einen Smp. von 247/48° C. Die Löfungen in organifchen Löfungsmitteln zeigen gleichkonzentrierten Löfungen

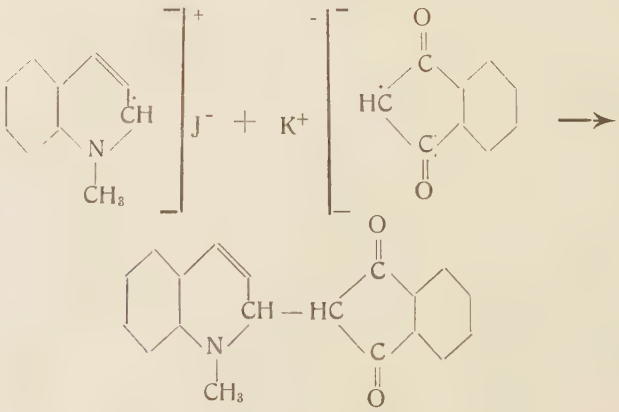
des Chinolingelb gegenüber eine deutliche Verſchiebung des Farbtons nach orange. Chinolingelb löſt ſich in konc. Schwefelſäure rot, N-Methylchinolingelb dagegen violettrot, alſo ebenfalls mit Farbvertiefung. Im feſten Zuſtand fluoresziert N-Methylchinolingelb gelborange, das einfache Chinolingelb dagegen nur gelb.

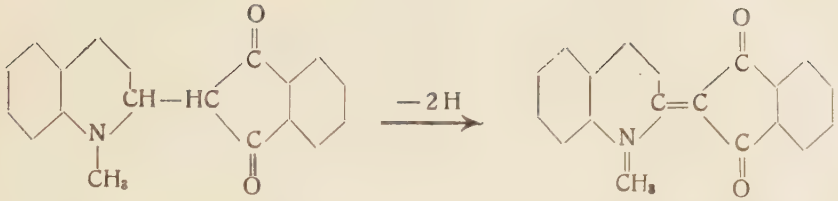
Das auf dieſe Weiſe hergeſtellte N-Methylchinolingelb war reiner als das von R. K u h n durch Methylierung des Chinolingelb erhaltene Produkt. Die Methylimidbeſtimmung ergab innerhalb der Fehlergrenze exakte Werte, während K u h n nur etwa 90% der theoretiſchen Menge =N-CH₃ fand. Auch die übrigen Analyſendaten ſtimmen ſehr gut. Beim oxydativen Abbau mit konc. Salpeterſäure wurde, wie zu erwarten war, N-Methyl-α-Chinolon und Phtalſäure erhalten.



Ich verſuchte nun auf andere Weiſe das Methylchinolingelb zu iſolieren. Chinolinjodmethylat ſollte mit Indandionkalium zum N-methyldihydrochinolyl-indandion kondenſiert und dieſes etwa

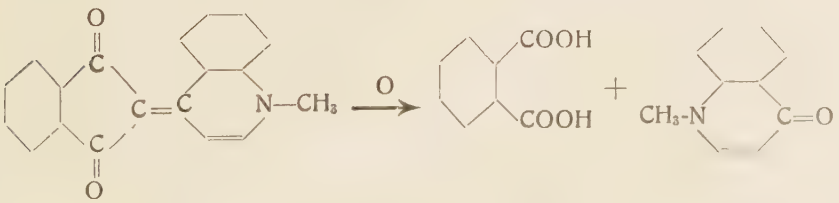
Das Ziel dieſer Arbeit beſtand jetzt darin, das Gebiet weiter auszubauen und eine weitere Stütze für die Konſtitution des Chino-



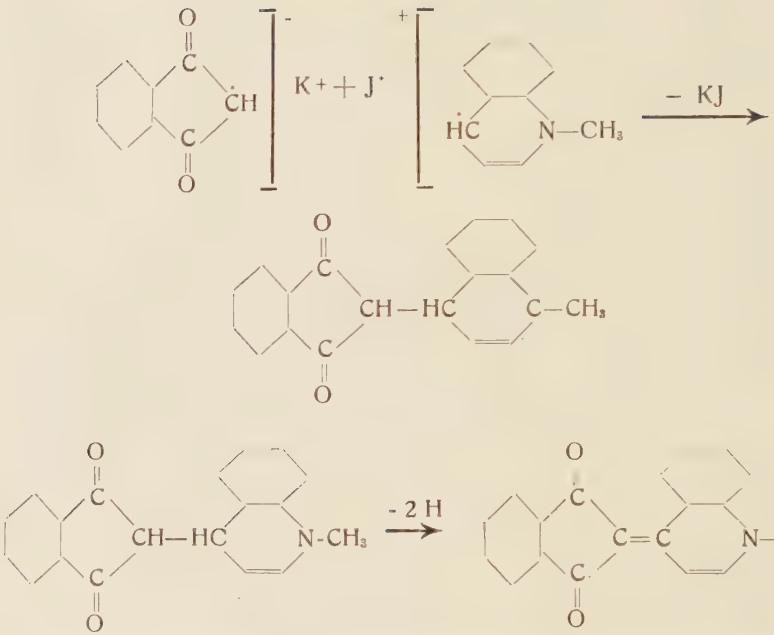


Als nun eine Löſung von Chinolinjodmethylat, Indandion und der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Methanol einige Tage ſtehen gelaſſen wurde, ſchieden ſich rotorangefarbene Kriſtalle aus. Nach Umkriſtalliſieren aus Pyridin zeigten ſie einen Schmp. von 300°. In organiſchen Löſungsmitteln löſte ſich die Subſtanz rotorange, in konz. Schwefelſäure violettrot, und ſchied ſich beim Verdünnen mit Waſſer wieder aus, alſo mit tieferer Farbe als Methylchinolingelb. Dieſe Farbtöne machten es ſehr wahrſcheinlich, daß nicht das erwartete Dihydroprodukt vorlag, was weſentlich heller ſein dürfte. Das Dihydroprodukt müßte außerdem mit konc. Schwefelſäure in Methylchinoliniumſalz und Indandion aufgeſpalten werden. Viel wahrſcheinlicher war, daß ſelbſttätige Dehydrierung eingetreten war unter Bildung eines Iſomeren des Methylchinolingelb.

Tatſächlich ergaben die Verbrennung und die Methylimidbeſtimmung Werte, welche ſehr genau auf die Summenformel des Methylchinolingelb $C_{19}H_{13}O_2N$ ſtimmen. Der oxydative Abbau ergab einwandfrei Phtalſäure und N-Methyl-γ-chinolon, das als ſolches, ſowie als ſalzſaures Salz und Queckſilberdoppelſalz identifiziert wurde. Es lag alſo das γ-Iſomere des Methylchinolingelb vor:

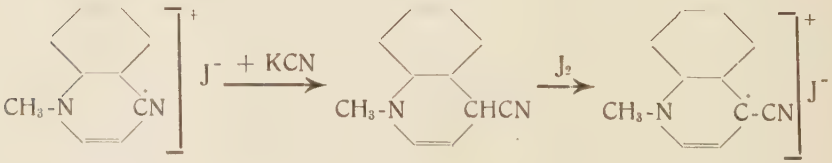


Es muß in folgender Weiſe entſtanden ſein:



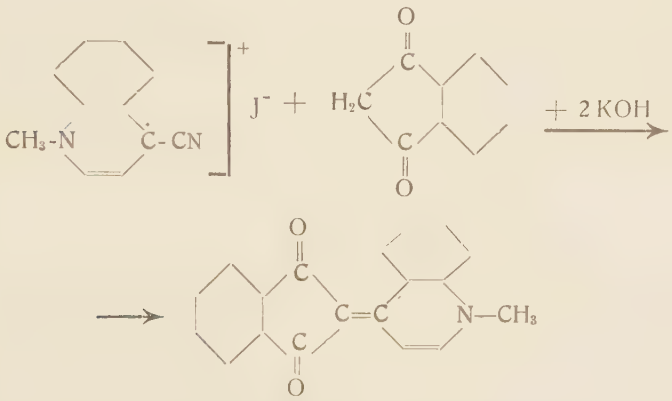
Im Gegenſatz zum Hydroxylion wandert das Ion des Indandions ſo wie das Cyanion nach der γ-Stellung.

Um die angenommene Konſtitution der Verbindung noch weiter zu ſichern, wurde auch noch eine eindeutige Sythefe durchgeführt. Zu dieſem Zweck wurde zunächſt Chinolinjodmethylat mit Cyankalium in N-Methyl-4-cyanchinolan übergeführt und mit Jod in Pyridin zu 4-Cyanchinolinjodmethylat oxydiert [12]).

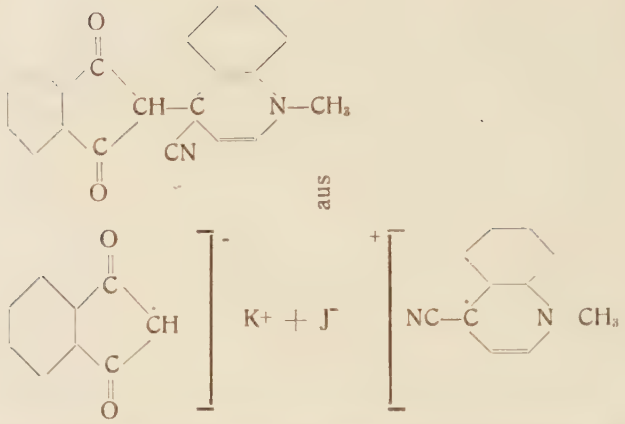


12) A. Kaufmann: Ber. 51, 119 (1918).

Zu einer Löfung diefes 4-Cyanchinolinjodmethylats in Methanol wurde eine folche von Indandion und 2 Mol. Kaliumhydroxyd hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen fiel ein kriftalliner Stoff aus; das Reaktionsgemifch roch nach Blaufäure. Demnach konnte man folgende Reaktion als beendet annehmen:



Das Reaktionsprodukt — rote Kriftalle vom Smp. 314/15° — zeigte aber nach den Analyfenergebniffen aus der Methylimidbeftimmung die Summenformel $C_{20}H_{14}O_2N_2$. Das bedeutet, daß der erhaltene Körper HCN mehr enthält als der Formel des erwarteten γ-Ifomeren des N-Methylchinolingelb ($C_{19}H_{13}O_2N$) entfpricht. Der Mifchfchmelzpunkt mit dem Ifomeren des Methylchinolingelb zeigte eine Depreffion von 30°C. Diefe Verbindung enthält eine Cyangruppe die nichtionoid gebunden ift, denn ihre alkoholifche Löfung gibt mit Silbernitrat keinen Niederfchlag. Die Verbindung ift alfo das primäre Umfetzungsprodukt von Indandionkalium mit 4-Cyanchinolinjodmethylat und hat folgende Formel:



Die Verbindung iſt gegen Säuren ſehr beſtändig. Mit konc. Schwefelſäure gibt ſie nur eine gelbe Halochromieerſcheinung, während das Iſomere des Methylchinolingelb ſich mit intenſiv rotvioletter Farbe löſt.

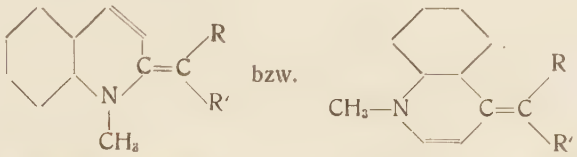
Aus dem Filtrat der Kondenſationsflüſſigkeit fielen nach eintägigem Stehen noch weitere orange Kriſtalle aus, die bei 270 bis 275° C ſchmolzen (unſcharf). Der Miſchſchmelzpunkt des γ-Iſomeren des Methylchinolingelb mit der eben beſchriebenen Cyanverbindung war ebenfalls 270—275° C. Demnach war es ſehr wahrſcheinlich, daß hier ein Gemiſch dieſer beiden Stoffe vorlag und auch das erwartete Iſomere des Methylchinolingelb ſich gebildet hatte.

Um nun ausſchließlich das γ-Iſomere des Methylchinolingelb zu erhalten, wurden wiederum die beiden Komponenten kondenſiert, diesmal aber unter Anwendung eines mäßigen Überſchuſſes an Alkali und unter Verlängerung der Reaktionsdauer auf etwa fünf Stunden.

Bemerkenswert iſt die Tatſache, daß das γ-Iſomere des Methylchinolingelb tiefer farbig iſt als die α-Form. Das γ-Iſomere des unmethylierten Chinolingelb iſt noch unbekannt. Kondenſationsverſuche von Lepidin und Phtalſäureanhydrid waren erfolglos geblieben [13]).

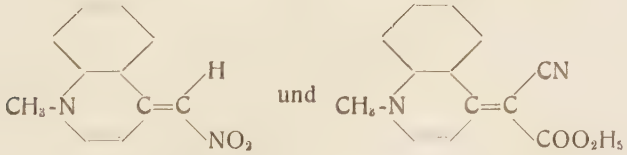
13) A. Eibner: Ber. 37, 3006/3011 (1904), Ch. Z. 28, 1206 (1904).

Nachdem nun feſtgeſtellt war, daß aus ein Chinolinjodmethylat beim Umſatz mit einer Verbindung mit reaktionsfähiger --CH_2-- Gruppe in alkaliſch-alkoholiſcher Löſung entſtehendes Äthanderivat ſich von ſelbſt zum Äthylenderivat dehydriert, wurde verſucht, ob nicht auch andere Stoffe mit aktiver Methylengruppe in gleicher Weiſe reagieren würden. Die Stoffe mit aktiver Methylengruppe enthalten ſämtliche negativierende Gruppen, ſodaß die erwarteten Äthylenderivate



mehr oder weniger tieffarbig ſein müſſen, z. T. ſogar ausgeſprochenen Farbſtoffcharakter beſitzen müſſen.

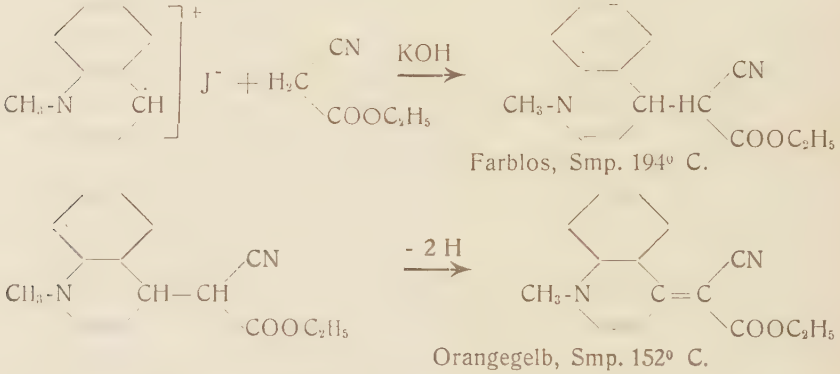
Tatſächlich führten die Verſuche in mehreren Fällen zum erwarteten Erfolg. Es wurde ſtets ſo gearbeitet, daß äquimolekulare Mengen Chinolinjodmethylat und Methylenverbindung mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd in Methanol gelöſt bei gewöhnlicher Temperatur ſtehen gelaſſen wurden, bis ein Reaktionsprodukt ſich ausgeſchieden hatte. So wurden mit Nitromethan und mit Cyaneſſigeſter folgende Verbindungen gefaßt:



In Anal. gie mit dem Umſetzungsprodukt aus Indandion wird hier mit V o r b e h a l t angenommen, daß die Reaktion in γ-Stellung ſtattgefunden hat.

Die Verbindung aus Nitromethan (N-Methyl-nitromethylendihydrochinolin) bildet intenſiv gelbe Nadeln vom Smp. 211° C. Sie ſcheidet ſich im Laufe von drei bis vier Tagen aus der Reaktionsflüſſigkeit aus.

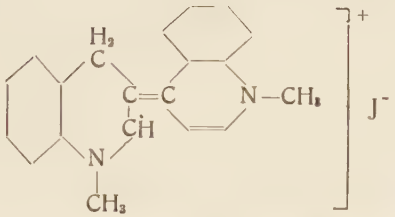
Die Verbindung aus Cyanefſigeſter iſt intenſiv gelb-orange — Smp. 152° C —. Sie zieht aus ſchäumendem Seifenbade in ſchönen orangegelben Tönen auf Acetatſeide. Dieſe Verbindung entſteht langſamer als diejenige aus Nitromethan. Nach 8—10 Tagen ſetzt ſich aus der Löſung der Komponenten ein Gemiſch einer farbloſen und einer orangegelben Subſtanz ab. Die farbige Verbindung, das Äthylenderivat, läßt ſich durch Extrahieren mit heißem Methanol herauslöſen. Die farbloſe ſchwerer lösliche Verbindung iſt das entſprechende noch nicht dehydrierte Äthanderivat (Smp. 194°). Bei längerem Liegen an der Luft oxydiert es ſich langſam zum orangegelben Äthylen:



Hier iſt es alſo möglich, die einzelnen Reaktionsſtufen bequem zu beobachten.

Beim Umſatz von Malonſäureſter mit Chinolinjodmethylat verlief die Reaktion in anderer Richtung. Die Komponenten wurden wie ſtets mit der entſprechenden Menge Kaliumhydroxyd bei Zimmertemperatur ſtehen gelaſſen. Nach einigen Tagen ſchieden ſich tiefrote Nadeln mit ſchwarzgrünem Oberflächenglanz aus, die ſich aus heißem Waſſer oder Methanol umkriſtallſieren ließen (Smp. 235/36° u. Zerſ.). Die Verbindung iſt in Äther und Benzol nur ſpurenweiſe löslich, löslich dagegen in Waſſer, Alkohol, Eiseſſig, Pyridin. Die Farbe der Löſung iſt rot bis rotviolett. In konc. Schwefelſäure löſt ſich die Verbindung faſt farblos. Eigenſchaften und Analyſenergeb-

niſſe zeigen, daß ſich Dimethylerythroapocyaninhydrojodid gebildet hat: [14])

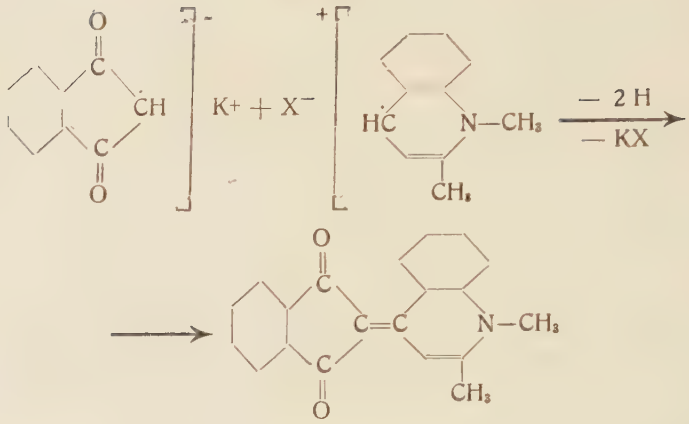


Dieſe Verbindung war bisher von A. Kaufmann und P. Strübin in nicht ganz reiner Form erhalten worden. Gut unterſucht und eindeutig aufgeklärt iſt das Äthylhomologe (W. H. Mills und H. G. Ordish [15]).

Bei dieſer Reaktion hat der Maloneſter nicht die Rolle einer Reaktionskomponente geſpielt. Vielmehr ſcheint er die Funktion eines Puffers für die OH-Ionenkonzentration ausgeübt zu haben. Bei Verſuchen, die Syntheſe des Dimethylerythroapocyanins ohne Gegenwart von Maloneſter durchzuführen, gelang es in den allermeiſten Fällen nicht, kriſtalline Subſtanzen zu erhalten. Es entſtanden vielmehr nur ſchmierige Produkte, aus denen kein reiner Farbſtoff zu gewinnen war.

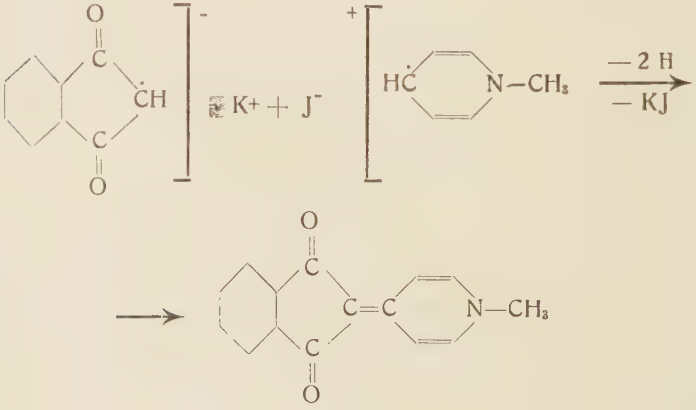
Ich übertrug nunmehr die gleiche Arbeitsweiſe wie bei Chinolinjodmethylat auf N-Methylchinaldiniumſalze und N-Methylpyridiniumſalze. Wie erwartet, fand auch hier Kondenſation und Dehydrierung ſtatt. Beim Stehenlaſſen einer methylalkaliſchen Löſung äquimolukularer Mengen von N-Methylchinaldinmethylſulfat, Indandion und Kaliumhydroxyd entſtand das α-Methylhomologe des γ-Iſomeren des Methylchinolingelb:

14) A. Kaufmann und P. Strübin: Ber. 44, 641 (1911).
15) W. H. Mills and H. G. Ordish: Soc. (1928), 81.



Die Reaktion verläuft etwa mit der gleichen Geſchwindigkeit wie beim Chinolinjodmethylat. Die Verbindung bildet gelborange Kriſtalle vom Smp. 285° C. Die Ausfärbung auf Acetatſeide iſt etwas gelbſtichiger als diejenige (gelborange) des γ-Iſomeren des Chinolingelb.

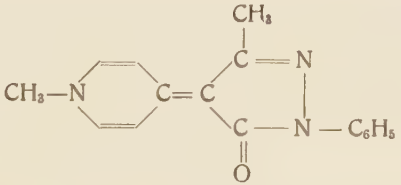
Weſentlich langſamer geht die Bildung der Äthylenfarbſtoffe in der Pyridinreihe vor ſich. Aus Pyridinjodmethalyt und Indandionkalium wird erſt in 8—10 Tagen der erwartete Stoff erhalten:



Diese Verbindung ist schön gelb; der Schmelzpunkt liegt bei 353° C. R. Kuhn [11]) erhielt durch Methylieren des Natriumsalzes des Pyrophtalon das N-Methylpyrophtalon. Das Pyrophtalon schmilzt bei 290° C, das N-Methylpyrophtalon bei 165° C. Es ist also von obigem Produkt verschieden, so daß angenommen werden muß, daß hier, wie bei der Chinolinreihe das γ-Isomere entstanden ist.

Schließlich wurde auch Pyridinjodmethylat mit dem Kaliumsalz des Phenylmethylpyrazolons zusammengebracht. In diesem Falle dauert es etwa 2 Monate, bis die Dehydrierung beendet ist:

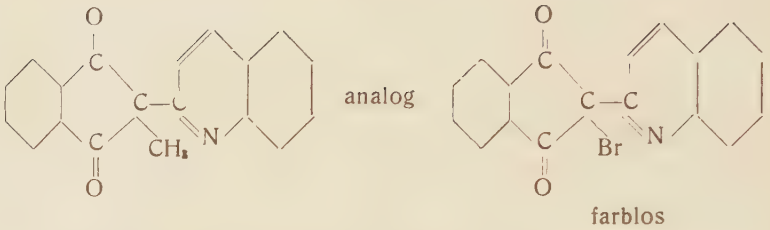
Das entstandene Pyrazolonderivat



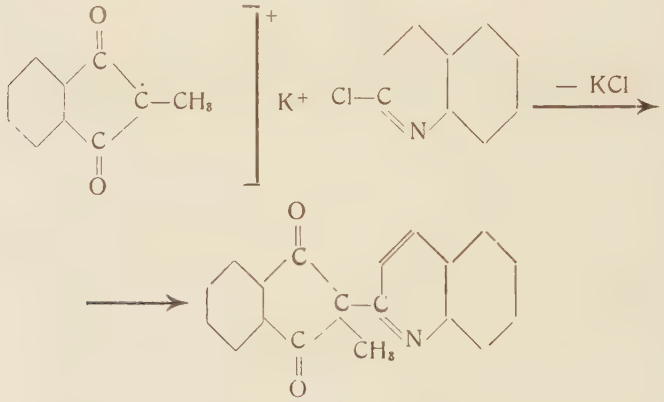
bildet schöne zitronengelbe Nadeln vom Smp. 255° C. In konc. Schwefelsäure löst es sich farblos, fällt aber beim Verünnen wieder aus.

Es läge nahe, die Reaktion noch auf andere Stoffe mit aktiver Methylengruppe, ferner auf andere Heterozyklen wie Thiazole, Akridinderivate u. a. stark positivierte Carbeniumsalze zu übertragen, ferner wäre es zweckmäßig nach geeigneten Dehydrierungsmitteln zu suchen, um die Reaktionsdauer abzukürzen und auch die Ausbeute zu erhöhen. Dies hätte jedoch den Rahmen meiner Untersuchung weit überschritten, deren Aufgabe es ist, einen Beitrag zur Konstitution des Chinolingelb zu liefern.

Da das Bromchinophtalon, bei dem das Brom sich am Indandionkohlenstoff befindet, farblos ist, steht zu erwarten, daß die entsprechende Methylverbindung ebenfalls farblos ist:

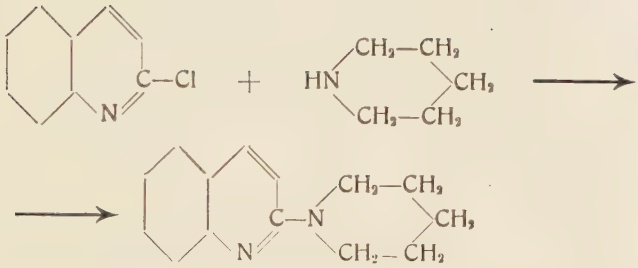


Diefe Verbindung wäre ein Ifomeres des N-Methylchinolingelb. Ich unternahm eine Reihe von Verfuchen, um diefes Ifomere zu fynthetifieren. Ich ließ α-Chlorchinolin unter verfchiedenen Bedingungen auf Methylindandion bzw. fein Kaliumfalz einwirken, in der Hoffnung folgenden Umfatz zu erzwingen:



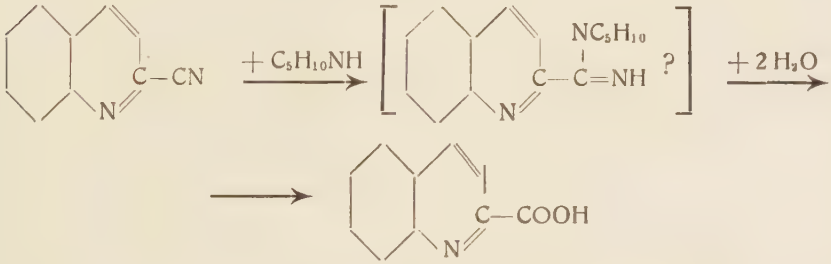
Allein trotz weitgehender Abänderungen der Verfuchsbedingungen (f. exper. Teil) trat die Kondenfation nicht ein. Beim Arbeiten in methylalkoholifch-alkalifcher Löfung wurden nur Carboftyril und Selbftkondenfate des Methylindandions gefaßt. Auch mit Indandion felbft kondenfiert das α-Chlorchinolin nicht. Es bilden fich vielmehr eine ganze Reihe von Selbftkondenfaten des Indandions (Bis-, tri- und Polyindadion; näheres f. exper. Teil).

In der Hoffnung, mit α-Piperidinochinolin beffer Erfolg zu haben, fynthetifierte ich diefe Verbindung durch Erhitzen von α-Chlorchinolin mit Piperidin:



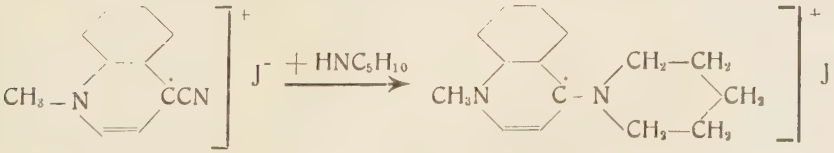
Das α-Piperidinochinolin bildet farblose Blättchen vom Smp. 55°C. Sein Jodmethylat zeigte leichten Gelbstich.

Aus α-Cyanchinolin und Piperidin wird bemerkenswerterweise kein Piperidinochinolin erhalten, sondern unter glatter Verseifung der Cyangruppe Chinaldinsäure:



Vermutlich entsteht zunächst durch Anlagerung von Piperidin an die Cyangruppe ein Amidin.

In diesem Zusammenhang stellte ich auch noch das bisher ebenfalls unbekannte Jodmethylat des γ-Piperidinochinolins dar durch Umsatz von 4-Cyanchinolinjodmethylat mit Piperidin:



Dieses Salz ist deutlich gelb; die Lösungen zeigen intensive grüne Fluoreszenz.

Die Kondenſationsverſuche von α-Pyperidinochinolin mit Methylindandion verliefen leider ebenfalls ergebnislos.

Zum Schluß verſuchte ich noch durch Einwirkung von Methylmagneſiumbromid auf Bromchinophtalon das vorausſichtlich farbloſe Methylchinopthtalon zu erhalten. Es entſtand jedoch ein Gemiſch von Chinolingelb und N-Methylchinolingelb. Bemerkenswert iſt, daß auch bei Einwirkung von Methylmagneſiumbromid auf Chinolingelb in mäßiger Ausbeute N-Methylchinolingelb erhalten wurde. Die Reaktionsbedingungen waren dabei ſo, daß nicht etwa unverbrauchtes Brommethyl die Methylierung herbeigeführt haben kann.

Es iſt beabſichtigt, weitere ganz andersartige Wege zur Syntheſe des C-Methylchinophtalons zu beſchreiten.

Experimenteller Teil.

Methylindandion

(vgl. W. Wislicenius und A. Kötzle A. 252, 80, 1889).

1 Mol. Natriumdraht (23 g) wird mit 0,5 Mol. (110 g) Phtalſäurediäthyleſter im Ölbad auf 120° erhitzt, und dann 60 g (d. h. etwas mehr als ein Mol.) Propionſäuremethyleſter hinzugefügt. Man erhitzt etwa 5 Stunden lang. In dieſer Zeit verwandelt ſich das Gemiſch in eine rote breiige Maſſe. Durch Auskochen mit Äther wird der unverbrauchte Propionſäure- und Phtalſäureeſter, ſowie der im Laufe der Reaktion gebildete Kohlenſäureeſter entfernt, während das Natriumſalz des Methylindandions ungelöſt zurückbleibt. Dieſes iſt zunächſt noch durch verſchiedene andere Salze (phtalſaures Natrium u. a.) verunreinigt. Durch Auskochen mit hinreichend Alkohol wird es in Löſung gebracht; die Verunreinigungen bleiben ungelöſt. Die alkoholiſche Löſung wird bis zur beginnenden Kriſtalliſation eingedampft; beim Abkühlen ſcheidet ſich das Methylindandionnatrium in ſchönen roten Kriſtallen aus. Das Salz wird in kaltem Waſſer gelöſt, die Löſung im Scheidetrichter mit Äther überſchichtet und unter Schütteln verd. Salzſäure in kleinen Anteilen zugegeben. Das freie Keton wird vom Äther aufgenommen. Die ätheriſche Löſung wird mit geglühtem Natriumſulfat getrocknet und dann das Keton durch Eindampfen iſoliert. Durch Vacuumdeſtillation — Sdp. 145 bis 148°/18 mm — wird es völlig gereinigt. Das Produkt läßt ſich auch durch Umkriſtalliſieren aus Ligroin reinigen. Ausbeute 25 g (35%). Farbloſe Kriſtalle Smp. 85° C.

N-Benzoyl-1.2-dihydro-2-cyanchinolin.

20 g frisch destilliertes Chinolin werden durch energisches Schütteln in etwa 40 ccm Wasser fein verteilt, und dann 10 g pulverisiertes Kaliumcyanid zugegeben. Darauf gibt man unter dauerndem Schütteln Benzoylchlorid in kleinen Anteilen zu. Durch Kühlen mit Eis sorgt man dafür, daß die Temperatur 10—15° C. keinesfalls überschreitet. Beim Zusatz von Benzoylchlorid tritt zunächst gelbe bis orange Farbe auf (N-Benzoylchinoliniumchlorid), die jedoch nach kurzer Zeit verschwindet (Bildung des nicht ionisierten Cyanids). Sollte nach einiger Zeit die gelbe Farbe nicht verschwinden, so ist der Versuch mißlungen. Die angegebenen Bedingungen und Konzentrationen sind daher genau einzuhalten. Man setzt solange Benzoylchlorid zu, bis die Masse halbfest geworden ist. Dies ist nach Zusatz von 20—25 g Benzoylchlorid der Fall. Sodann wird die Masse 3—4mal mit Wasser durchgeschüttelt und die wässerige Lösung abgegossen; anschließend wird ebenfalls 3—4mal mit verd. Salzsäure behandelt. Dabei wird das Reaktionsprodukt völlig fest. Es wird nun abgesaugt und mit Äther durchgeschüttelt, bis die feste Masse zu einem feinen weißen Pulver zerfallen ist. Das Rohprodukt zeigt einen Schmelzpunkt von 140—145° C. Weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol. Smp. des reinen Produktes 154/55°. Lange farblose Prismen. Ausbeute an Rohprodukt 22 g, an Reinprodukt 16 g.

2-Cyanchinolin.

(vgl. D. R. P. 280 173 Frdl. 12, 737).

10,5 g Benzoylcyandihydrochinolin werden in 100 ccm Chloroform oder Benzol (wasserfrei) gelöst, und allmählich 8,5 g Phopherpentachlorid in die Lösung eingetragen. Es entwickelt lebhaft Salzsäuregas, während die Flüssigkeit dunkelrot wird. Man kocht auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat (5—6 Stunden). Sodann destilliert man unter gewöhnlichem Druck das Lösungsmittel ab und erhitzt darauf im Vacuum. Zunächst geht abgespaltenes Benzoylchlorid über und dann bei

160—70°/16mm das Cyanchinolin. Es erſtarrt in die Vorlage in Form ſchöner langer weißer Nadeln. Es läßt ſich durch Umkriſtallifieren aus Ligroin völlig reinigen. Smp. 94—96°. Ausbeute 4 g.

N-Methyl-2-cyanchinoliniumjodid.

15,4 g 2-Cyanchinolin und 15 g Methyljodid werden in einer kleinen Druckflaſche 12 Stunden auf dem Waſſerbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, wobei das unveränderte Cyanchinolin in Löſung geht, und abgeſaugt. Das 2-Cyanchinolinjodmethylat bildet braune Kriſtalle, die in Waſſer oder Methanol mit gelbbrauner Farbe löslich ſind. Smp. 170°. Ausbeute 5 g.

31,32 mg Sbſt. 2,55 ccm N_2; t = 23°; p = 765 mm.
$C_{11}H_9N_2J$: Ber. N 9,47%
Gef. N 9,45%

o-Nitrozimtsäure.

(Die Vorſchriften für o-Nitro- und o-Aminozimtſäure ſtützen ſich auf die Angaben von S. Gabriel. Ber. 14, 831 und Ber. 15, 2299, bringen aber einige Verbeſſerungen).

150 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 150 g friſch deſtilliertem Eſſigſäureanhydrid und 50 g geſchmolzenem Natriumazetat in einem mit Steigrohr verſehenen Kolben 8—10 Stunden lang auf dem Ölbad zu gelindem Sieden erhitzt. Die noch warme Reaktionsmaſſe wird unter Umrühren in vier Liter Waſſer gegoſſen. Sie erſtarrt dabei größtenteils kriſtallin. Es wird abgeſaugt, mit Waſſer nachgewaſchen und dann mit ſtarker Sodalöſung behandelt. Die Nitrozimtſäure geht als Natriumſalz in Löſung; die Verunreinigung bleiben als teerartiges Öl ungelöſt. Die Löſung wird hiervon abfiltriert, und aus dem Filtrat die o-Nitrozimtſäure mit Salzſäure ausgefällt. Das Präparat iſt nach dem Trocknen zur Weiterverarbeitung durchaus rein genug. Farbloſe Kriſtällchen, Smp. 230°, Ausbeute 175 g.

o-Aminozimtsäure.

175 g o-Nitrozimtſäure werden in 25%igem Ammoniak gelöſt; andererſeits wird zu einer warmen Löſung von 1600 g Ferroſulfat in 7 l Waſſer ſoviel konc. Ammoniak gegeben, bis nicht mehr ausfällt. Die Löſung der o-Nitrozimtſäure wird unter gutem Rühren zum Ferrohydroxydſchlamm zugegeben und das Ganze eine Stunde ſtehen gelaſſen. Der anfängliche grünliche Schlamm wird allmählich ſchwarzbraun. Sodann wird abfiltriert, der dunkle Schlamm mit Waſſer ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf etwa 7 l eingeengt. Die Löſung wird vorſichtig ſolange mit Salzſäure verſetzt als noch ein Niederſchlag erfolgt; ein Überſchuß iſt zu vermeiden, da ſich ſonſt das ſalzſaure Salz der o-Aminozimtſäure bildet. Man ſaugt die ausgefallene Säure ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkaliſch gemacht und weitgehend eingeengt. Auf Zuſatz von Salzſäure fällt noch einmal etwas Aminozimtſäure aus. Die rohe Säure wird durch Umkriſtalliſieren aus heißem Waſſer gereinigt und bildet dann ſchöne lange gelbe Nadeln Smp. 158°. In kaltem Waſſer wenig, in heißem Waſſer gut löslich; Ausbeute 85 g reine Säure. Mit konc. Salzſäure entſteht ein farbloſes Chlorhydrat vom Smp. 188°.

Carbostyril

(vgl. Ber. 13, 2070, 1880; Beilſtein XX, 77).

88 g o-Aminozimtſäure und 70 ccm 25%ige Salzſäure werden 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das nach dem Erkalten ausfallende Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Smp. des Rohproduktes ca. 192°. Das Rohprodukt kann ohne weiteres zur Darſtellung des 2-Chlorchinolins verwandt werden. Ausbeute 48 g.

Aus heißer konc. wäſſeriger oder alkoholiſcher Löſung werden farbloſe Prismen vom Smp. 195° erhalten. Es läßt ſich auch durch Sublimation reinigen. Das ſo dargeſtellte Präparat iſt waſſerfrei. Aus verd. wäſſeriger Löſung ſcheidet es ſich mit einem Mol Kriſtallwaſſer aus.

2-Chlorchinolin

(vgl. Ber. 15, 333, 1882).

14,5 g Carboftyril und 22 g Phopherpentachlorid werden fechs Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Dann wird das rote ölige Reaktionsgemifch in Waffer gegoffen. Es wird mit Natronlauge neutralifiert; dabei geht das Öl in den kriftallinifchen Zuftand über. Bei der anfchließenden Waffердampfdeftillation geht das Chlorchinolin als farblofe ölige Flüffigkeit über. Beim Stehen über Nacht wird es feft und kriftallin. Durch Umkriftallifieren aus heißem verdünnten Alkohol erhält man ein völlig reines Produkt. Farblofe Nadeln. Smp. 97—98°, Sdp. 267°. Ausbeute 10 g.

2-Jodchinolinjodmethylat

(vgl. Ann. 282, 376).

12,8 g 2-Chlorchinolin und 10,5 g Jodmethyl werden in einer kleinen Druckflafche 3 Stunden auf dem Waffербad erhitzt. Das großenteils kriftalline Reaktionsprodukt wird mit Äther angerührt und abgefaugt. Durch Umkriftallifieren aus Methanol werden gelbe Nadeln erhalten. Smp. 203°. Ausbeute 9 g.

Bei dem Umfatz hat außer der Anlagerung von Jodmethyl ein Erfatz des Chlors durch Jod ftattgefunden.

Chinolinjodmethylat

(vgl. A. Kaufmann, Ber. 42, 3779; 1909).

24 g frifch deftilliertes Chinolin (rein! Kahlbaum) werden mit der gleichen Gewichtsmenge Benzol vermifcht und 25 g Jodmethyl zugegeben. Am anderen Morgen hat fich das Chinolinjodmethylat als harte Maffe ausgefchieden. Diefe wird gepulvert, mit Äther gut ausgewafchen und fodann aus Methanol umkriftallifiert.

Gelbe Kriftalle. Smp. 76°. Sehr leicht löslich in Waffer, leicht löslich in Alkohol und Eiseffig, unlöslich in Benzol und in Äther.

N-Methyl-4-cyanchinolan.

(vgl. A. Kaufmann, Ber. 42, 3780; 1909).

40 g Chinolinjodmethylat werden in 80 g Waſſer gelöſt, im Scheidetrichter mit 200 ccm Äther überſchichtet und eine konzentrierte Löſung von 10 g Kaliumcyanid in kleinen Anteilen unter Schütteln zugegeben. Das ſich milchig ausſcheidende Cyanchinolan löſt ſich ſofort in Äther. Die ätheriſche Löſung wird zuerſt gelb, dann olivengrün, manchmal auch braun. Nach der Zugabe des Kaliumcyanids wird die ätheriſche Löſung ſofort abgetrennt. Es ſcheidet ſich zwar beim Stehen innerhalb von etwa anderthalb Stunden noch eine harzige Maſſe aus, die vielleicht im weſentlichen aus Cyanchinolan beſteht, aber bei der gemeinſamen Ausarbeitung mit dem zuerſt gewonnenen Anteil, das Auskriſtalliſieren des reinen Cyanchinolan verhindert.

Die ätheriſche Löſung wird mit Kaliumkarbonat oder geglühtem Natriumſulfat getrocknet und dann durch Überſaugen eines ſcharf getrockneten Luftſtromes eingeengt. Es ſcheiden ſich ſchöne lange farbloſe Nadeln von Cyanchinolan ab neben braunem Öl, das an der Gefäßwandung feſthaftet. Man ſaugt die Kriſtalle ab und wäſcht mit wenig trockenem Äther nach. Ausbeute an reiner Subſtanz 9 g. Smp. 80°.

4-Cyanchinolinjodmethylat.

(vgl. A. Kaufmann, Ber. 51, 119; 1918)

8,5 g N-Methyl-4-cyanchinolan werden in der doppelten Gewichtmenge trockenem reinen Pyridin gelöſt und auf einem Schuß unter Umſchütteln eine kalte Löſung von 12,7 g Jod in 100 ccm Alkohol eingegoſſen. Es tritt eine ziemlich ſtarke Selbſterwärmung ein, und allmählich ſcheiden ſich rote Kriſtällchen aus. Man läßt über Nacht ſtehen, ſaugt dann ab und wäſcht mit wenig Alkohol nach. Sodann wird zweimal aus Alkohol umkriſtalliſiert. Ausbeute bei Anwendung von reinem Chinolan 9 g, ſonſt ſehr wechſelnd. Rote Kriſtällchen, Smp. 215° unter Zerſetzung.

N-Methylchinolingelb.

4 g 2-Jod-chinolinjodmethylat, 1,43 g Indandion und 1,14 g Kaliumhydroxyd werden in ca 100 ccm Methanol gelöft, und die Löfung 4-5 Stunden auf dem Waffer bad erwärmt. Dabei wird die Flüffigkeit allmählich tiefrot. Man läßt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur ftehen. Am anderen Morgen haben fich fchöne lange orangegelbe Nadeln ausgefchieden, die einen Schmelzpunkt von 245° zeigen. Durch Auflöfen in möglichft wenig Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur und Zufetzen von Methanol bis zur beginnenden Kriftallifation kann die Subftanz weiter gereinigt werden.

Lange orangegelbe Nadeln. Smp. 247-248°. Unlöslich in Waffer, etwas löslich in Methanol, gut löslich in Eiseffig, Chloroform, ziemlich gut in Pyridin. Wenig löslich in Benzol, Äther, Ligroin.

Die Löfungen find orangegelb. Gegenüber gleichen konzentrierten Löfungen von Chinolingelb ift eine deutliche Farbvertiefung vorhanden. In feftem Zuftand fluoresziert das N-Methylchinolingelb gelborange, das Chinolingelb nur gelb.

4,967 mg Sbft.: 14,445 mg CO_2 und 2,020 mg H_2O
$C_{19}H_{13}O_2N$: Ber: C = 79,44% H = 4,53%
Gef. C = 79,37% H = 4,55%.

3,511 mg: 2,980 mg AgJ.
Ber. $=NCH_3$ = 5,22%
Gef. $=NCH_3$ = 5,42%.

Oxydativer Abbau.

0,5 g N-Methylchinolingelb wurden mit 20 ccm verd. Salpeterfäure (1 Tl. konz. Salpeterfäure : 2 Tl. Waffer) kurze Zeit auf dem Waffer bad erhitzt, bis alles in Löfung gegangen war. Die faure Löfung wurde nach dem Abkühlen mit Äther ausgefchüttelt. Aus der ätherifchen Löfung fchieden fich beim Einengen farblofe Kriftalle aus, die durch Schmelzpunkt und Refor cinprobe als Phtalfäure identifiziert wurden.

Die ausgeätherte faure Löfung wurde vorfichtig mit feftem Kaliumhydroxyd alkalifch gemacht. Diefe Löfung wurde auf dem

Waſſerbad bei gewöhnlichem Druck ſoweit als möglich eingeengt, und der Reſt des Waſſers im Vacuum (Siedekapillare!) bei 40-45° vollſtändig übergetrieben. Der trockene Rückſtand wurde mit ganz trokkenem Äther extrahiert. Die ätheriſche Löſung wurde mit Natriumſulfat getrocknet und eingedunſtet. Es blieb eine geringe Menge eines braunen Öls, das ſich bei 180°/15 mm überdeſtillieren ließ. Das Deſtillat erſtarrte nach etwa achttägigem Stehen kriſtallin und zeigte dann einen Smp. von 70° (reinſtes N-Methylchinolon 72°), in alkoholiſcher Löſung entſtand mit Merkurichlorid ein weißer Niederſchlag, der den für das Additionsprodukt von Merkurichlorid an Methylchinolon (Decker, J. Pr. 2, 47, 35) charakteriſtiſchen Smp. von 188° aufweiſt.

γ-Isomeres des N-Methylchinolingelb.
(γ-Phtaloylmethylen-N-methyldihydrochinolin)

Zu einer Löſung von 5,5 g Chinolinjodmethylat in 20 ccm Methanol wird eine Löſung von 3 g Indandion und 1,14 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol hinzugegeben. Man läßt 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur ſtehen. Nach dieſer Zeit haben ſich orangefarbene Kriſtalle ausgeſchieden. Sie werden abgeſaugt, mit Methanol ausgewaſchen und aus Pyridin umkriſtalliſiert. Ausbeute 1,5 g.

Orangerote Kriſtällchen. Smp. 300°. Leicht löslich in heißem Pyridin und heißem Methanol, mäßig löslich in kaltem Pyridin, wenig in kaltem Methanol. Leicht löslich in Chloroform und in Eiseſſig. Schwer löslich in Benzol, Äther, Ligroin, ſpurenweiſe löslich in Waſſer. Die Farbe der Löſungen iſt orangerot; mit der gleichen Farbe fluoresziert das feſte Präparat. In konz. Schwefelſäure violettrote Halochromie.

5,00 mg Subſt. 14,525 mg CO_2, 1,950 mg H_2O
$C_{19}H_{13}O_2N$: Ber. C = 79,44% H = 4,53% N = 4,89%
Gef. C = 79,20% H = 4,34% N = 4,88%

4,230 mg: 3,440 mg AgJ.
Ber. $=NCH_3$ = 5,22%
Gef. $=NCH_3$ = 5,20%.

Oxydativer Abbau.

1,5 g Subſtanz wurden mit 20 ccm verd. Salpeterſäure (1 Tl. konc. Salpeterſäure, 2 Tle. Waſſer) kurze Zeit auf dem Waſſerbad erwärmt, bis alles mit orangegelber Farbe gelöſt war. Die ſaure Löſung wurde nach der Abkühlung mit Äther ausgeſchüttelt. Aus der ätheriſchen Löſung ſchieden ſich beim Einengen farbloſe Kriſtalle aus, die durch den Schmelzpunkt (195° unter Aufſchäumen) und durch die Reſorcinprobe als Phtalſäure identifiziert wurden.

Die ausgeätherte ſaure Löſung wurde vorſichtig mit feſtem Kaliumhydroxyd alkaliſch gemacht und dann zunächſt bei gewöhnlichem Druck auf dem Waſſerbad ſoweit als möglich eingeengt. Schließlich wurde im Vacuum bei 40-50° (Siedekapillare) das Waſſer reſtlos übergetrieben. Der trockene Rückſtand wurde mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb eine braune ölige Maſſe zurück. Dieſe wurde mit Benzol behandelt, die benzoliſche Löſung von ungelöſtem dunklem harzigen Rückſtand abgetrennt und eingeengt. Dabei ſchieden ſich gelbbraune Nadeln ab vom Smp. 160—65°. Die Verbindung löſte ſich leicht in Waſſer. Aus der konzentriert-wäſſerigen Löſung fiel auf Zuſatz von Salzſäure das ſalzſaure Salz. Das Rohſalz wurde in Methanol gelöſt und durch Zuſatz von Äther wieder ausgefällt. Es ſchied ſich zunächſt amorph aus und ging nach mehrtägigem Stehen in den kriſtallinen Zuſtand über. Gelbbraune Nadeln von Smp. 180—82°.

Mit Queckſilberchlorid gab die wäſſerige Löſung der Kriſtalle bei gewöhnlicher Temperatur einen gelben Niederſchlag, der ſich aus heißem Waſſer umkriſtalliſieren ließ und dann einen Smp. von 190° zeigte. Mit Platinchlorwaſſerſtoffſäure entſtand ein ſchwer lösliches Chloroplatinat von Smp. 210°. Durch dieſe Reaktionen iſt feſtgeſtellt, daß N-Methyl-γ-chinolon (N-Methylkynurin) vorlag.

N-Methyl-γ-cyandihydrochinolin-indandion.

3 g N-Methyl-4-cyanchinolinjodid wurden in 20 ccm Methanol gelöſt, und zu dieſer Löſung eine ſolche von 1,4 g Indandion und 1,4 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol zugegeben. Wurde

dieſes Gemiſch einige Minuten auf dem Waſſerbad erwärmt, ſo trat Blauſäuregeruch auf, und gelborange Kriſtalle fielen aus. Es wurde deshalb angenommen, daß die Kondenſation unter Abſpaltung von Kaliumjodid und Blauſäure beendet ſei: Die Kriſtalle wurden abgeſaugt, mit Methanol nachgewaſchen und umkriſtalliſiert durch Auflöſen in wenig kaltem Chloroform und Zugeben von Methanol. Auch Pyridin erwies ſich zum Umkriſtalliſieren geeignet.

Lange haardünne rote Nadeln. Smp. 314/15°: Unlöslich in Waſſer, wenig in kaltem Methanol und in Äther, löslich in Benzol, Eiseſſig, Pyridin, Chloroform. Die Löſungen ſind je nach Konzentration gelborange bis rotorange. Die Löſung in konc. Schwefelſäure iſt gelb. Das Ergebnis der Analyſen zeigte, daß nicht das erwartete γ-Iſomere des N-methylchinolingelb vorlag, ſondern das Zwiſchenprodukt, aus dem Blauſäure noch nicht abgeſpalten iſt.

4,021 mg Sbſt.: 11,310 mg CO_2, 1,480 mg H_2O.

$C_{20}H_{14}O_2N_2$:

53,65 mg Sbſt.: 4,08 ccm N_2; $t = 23^0$; $p = 753$ mm.

Ber. C = 76,44% H = 4,45% N = 8,91%.

Gef. C = 76,67% H = 4,19% N = 8,69%

3,569 mg: 2,77 mg AgJ.

Ber. $=NCH_3$ = 4,78%.

Gef. $=NCH_3$ = 4,96%.

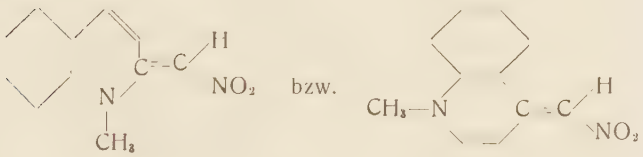
γ-Isomeres des N-Methylchinolingelb

(Aus 4-Cyanchinolinjodmethylat und Indandion).

Zur Syntheſe des γ-Iſomeren des N-Methylchinolingelb wird der gleiche Anſatz wie bei dem vorigen Verſuch angewandt, aber es wird 4—5 Stunden auf dem Waſſerbad erhitzt. Die anfänglich ausgefallenen Kriſtalle des Zwiſchenproduktes gehen dabei allmählich in Löſung. Beim Stehen über Nacht ſcheiden ſich rotorange Kriſtällchen aus. Sie werden abgeſaugt, mit Alkohol nachgewaſchen und zweimal aus Pyridin umkriſtalliſiert. Die ſo erhaltene Verbindung iſt in jeder Hinſicht identiſch mit dem aus Chinolinjodmethylat und Indandion und Alkali erhaltenen Stoff. Der Miſchſchmelzpunkt

zeigt keine Depreſſion. Es wurde auch noch eine Stickſtoff-Beſtimmung durchgeführt, die ebenfalls ſtimmenden Wert ergab und die Verſchiedenheit von dem Zwiſchenprodukt deutlich zeigte. (Gef. 5,14% N, Ber. 4,89%, Zwiſchenprodukt: Gef. 8,69% N, Ber. 8,91% N.) Der Miſchſchmelzpunkt mit dem Zwiſchenprodukt ergab eine Depreſſion von 30°. Beſonders deutlich iſt der Unterſchied in der Halochromieerſcheinung mit konc. Schwefelſäure: Bei der hier erhaltenen Verbindung violettrot, beim Zwiſchenprodukt gelb.

N-Methyl-nitromethylendihydrochinolin.



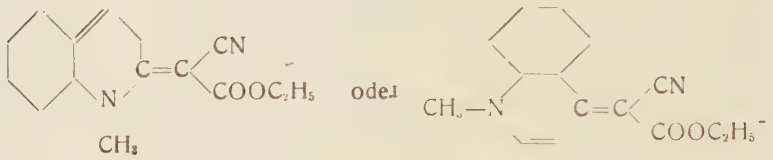
2,5 g Chinolinjodmethylat wurde in wenig Methanol gelöſt und eine Löſung von 0,61 g Nitromethan und 0,57 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol hinzugegeben. Nach dreitägigem Stehen hatten ſich braungelbe Kriſtalle abgeſchieden. Dieſelben wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaſchen und aus heißem Waſſer umkriſtalliſiert.

Schöne gelbe Nadeln von Smp. 211°. In kaltem Waſſer ſchwer, leicht in heißem Waſſer löslich, gut löslich in heißem Alkohol, löslich in Eiseſſig, mäßig löslich in Benzol, wenig in Äther, in konc. Schwefelſäure Zerſetzung.

4,974 mg: 11,890 mg CO_2, 2,240 mg H_2O
5,372 mg: 12,870 mg CO_2, 2,320 mg H_2O
2,739 mg: 0,314 mg N_2, $t = 24°$, $p = 769$ mm.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$: Ber. C = 65,35% H = 4,95% N = 13,80%.
Gef. C = 65,29% H = 5,03% N = 13,40%.
C = 65,33% H = 4,83% ——

Verſuch zur Kondenſation von Cyanessigester mit Chinolinjodmethylat.



2,5 g Chinolinjomethylat wurde in wenig Methanol gelöſt und eine Löſung von 1,13 g Cyaneſſigeſter und 0,57 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol hinzugegeben. Nach einer Woche hatten ſich orangerote Kriſtalle ausgeſchieden. Sie wurden abgeſaugt und mit Methanol gewaſchen. Beim Erhitzen mit Methanol blieb eine farbloſe kriſtalline Subſtanz ungelöſt. Aus der orangeroten methylalkoholiſchen Löſung ſchieden ſich beim Abkühlen gelborangefarbene Kriſtalle aus vom Smp. 149—52°. In Waſſer kaum löslich; wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol löslich; in Äther unlöslich, in Benzol mäßig löslich, löslich in Eiseſſig und in Pyridin.

21,42 mg Subſt.: 2,10 ccm N_2, $t = 24^0$, $p = 759$.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$: Ber. N = 11,00%.
Gef. N = 11,23%.

Die farbloſe kriſtalline Subſtanz ließ ſich aus Chloroform und Methanol umkriſtalliſieren und zeigte dann den Smp. 194—95°. Beim mehrtägigen Stehen an der Luft wurde ſie allmählich oxydiert, wobei der Schmelzpunkt ſank. Vermutlich lag das Äthan vor, das durch Dehydrierung allmählich in das gelbe Äthylen überging.

Verſuch zur Kondenſation von Maloneſter mit Chinolinjodmethylat.

5,5 g Chinolinjodmethylat wurden in 25 ccm Methanol gelöſt und zu dieſer Löſung eine ſolche von 3,2 g Maloneſter und 2 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol hinzugegeben. Nach dreiwöchigem Stehen hatten ſich meſſingglänzende Kriſtalle ausgeſchieden; die Löſung war intenſiv rot. Aus Methanol oder heißem

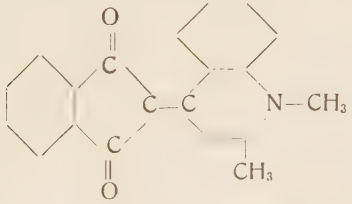
Waſſer ließ ſich die Subſtanz umkriſtalliſieren und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 235—36° unter Zerſetzung. In Benzol und in Äther ſpurenweiſe löslich; ſehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Waſſer; löslich in Alkohol, Eiseſſig, Pyridin. Die Farbe der Löſungen iſt rot bis violettrot. In konc. Schwefelſäure faſt farblos löslich.

Eigenſchaften und Analyſenergebniſſe zeigen, daß ſich Dimethylerythroapocyaninhydrojodid [14] [15]) mit ein Mol Kriſtallwaſſer gebildet hat.

27,79 mg: 56,52 mg CO_2, 12,76 mg H_2O.
44,08 mg: 2,53 ccm N_2, $t = 22^0$ C, $p = 767$.
43,2 mg: 23,3 mg AgJ.
144,0 mg: 5,5 mg Gewichtsverluſt bei 120—25°.

$C_{20}H_{19}N_2J\,H_2O$: Ber. C = 55,57%, H = 4,86%, N = 6,48%, J = 29,40%.
Gef. C = 55,47%, H = 5,14%, N = 6,68%, J = 29,16%.
Ber. H_2O = 4,17%.
Gef. H_2O = 3,82%.

γ-Phtaloylmethylen-N-methyl-dihydrochinaldin.



Zu einer Löſung von 5 g N-Methylchinaldinium-methylſulfat in Methanol werden 3 g Indandion und 2 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol gelöſt zugegeben, und das Ganze einige Tage ſtehen gelaſſen. Nach dieſer Zeit hat ſich eine rotorange kriſtalline Maſſe

ausgefchieden. Sie wird abfiltriert, mit Methanol ausgewafchen und aus Pyridin umkriftallifiert.

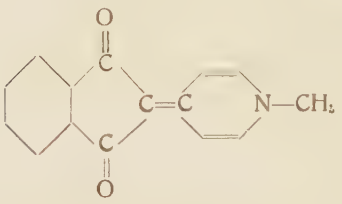
Orangegelbe Nadeln. Smp. 285—90°. Unlöslich in Waffer, kaum löslich in Äther, etwas löslich in Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Eiseffig, Pyridin, Chloroform. Die Farbe der Löfung ift orangegelb bis orangerot. In konc. Schwefelfäure violettrote Halochromie.

31,14 mg: 1,32 ccm N_2, t = 19°, p = 755 mm.

$C_{20}H_{10}O_2N$.

Ber. N = 4,65%.
Gef. N = 4,83%.

γ-Isomeres des N-Methylpyridingelb.



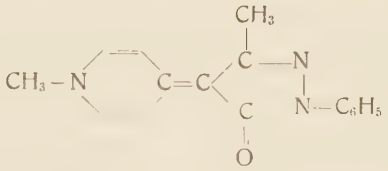
2,22 g Pyridinjodmethylat, 1,46 g Indandion und 0,56 g Kaliumhydroxyd werden in etwa 30 ccm Methanol gelöft und 15 Stunden lang auf dem Waffcrbad erhitzt. Dabei fällt eine grüngelbe Maffe aus. Durch Umkriftallifieren aus Eiseffig werden gelbe Nadeln von Smp. 353—54° erhalten.

Die Verbindung ift unlöslich in Waffer, kaum löslich in Äther, etwas löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Eiseffig, Pyridin, Chloroform. Die Farbe der Löfungen ift gelb bis gelborange. Mit konc. Schwefelfäure violettrote Halochromie.

36,98 mg: 102,51 mg CO_2, 15,58 mg H_2O.

$C_{15}H_{11}O_2N$: Ber. C = 75,95%, H = 4,64%.
Gef. C = 75,79%, H = 4,73%.

Phenylmethylpyrazolonyliden-N-methyldihydropyridin (γ?)



3,4 g Phenylmethylpyrazolon und 2,2 g Kaliumhydroxyd werden in 40 ccm Methanol gelöst und diese Lösung zu einer solchen von 4,4 g Pyridinjodmethylat gegeben. Im Laufe von zwei Monaten scheiden sich schöne lange gelbe Nadeln aus. Sie werden abgesaugt, mit Methanol ausgewaschen und aus Pyridin umkristallisiert. Ausbeute 75%.

Gelbe Nadeln. Smp. 255°. Unlöslich in Wasser und in Äther, etwas löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin, Chloroform. Die Farbe der Lösungen ist gelb. In konc. Schwefelsäure farblose Lösung, beim Eingießen in Wasser bleibt die Lösung farblos. Auf Zusatz von Ammoniak fällt das gelbe Produkt wieder aus.

30,41 mg: 80,43 mg CO_2, 15,16 mg H_2O.
43,32 mg: 6,14 ccm N_2, $t = 23^0$, $p = 753$ mm.
$C_{16}H_{15}ON_3$: Ber. C = 72,45%, H = 5,66%, N = 15,85%.
Gef. C = 72,15%, H = 5,55%, N = 16,15%.

Versuch zur Darstellung von C-Methylchinophtalon.

(1) Chlorchinolin (0,001 Mol.) und 0,001 Mol. Methylindandion werden mit einer Lösung von 0,001 Mol. Natriumalkoholat in 10 ccm absolutem Methanol 10 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt (Feuchtigkeitsabschluß). Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit Essigsäure angesäuert. Auf Wasserzusatz schied sich ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Einengen schieden sich farblose Kristalle aus, die, wie der Mischschmelzpunkt zeigte, Chlorchinolin waren. Ein Umsatz hatte also nicht stattgefunden.

Ein Verfuch mit Kaliummethylat zeitigte das gleiche negative Ergebnis.

(2) 0,2 g Methylindandionkalium und 0,2 g 2-Chlorchinolin wurden mit 0,002 g Kupferpulver im Ölbad drei Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze, eine fchwarzbraune kohlige Maffe, wurde mit Alkohol extrahiert und die alkoholifche Löfung mit Waffer verfetzt. Es fchied fich ein Öl aus, das als Chlorchinolin identifiziert wurde. In der Löfung ließ fich unverändertes Methylindandionkalium mit Silbernitrat in Form eines rofafarbenen Silberfalzes nachweifen.

Die Wiederholung des Verfuches bei etwas höherer Temperatur (220°) führte nur zu einem völlig verkohlten Produkt.

(3) 300 mg. Chlorchinolin, 300 mg Methylindandionkalium wurden 10 ccm 0,5%igem methylalkoholifchem Kali mit etwas Kupferpulver 14 Stunden auf dem Waffer bad unter Rückfluß erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden aber nur die unveränderten Ausgangsmaterialien wiedererhalten.

Auch beim Erhitzen von Chlorchinolin und Methylindandionnatrium in Pyridin und in Xylol konnte ein Umfatz nicht feftgeftellt werden.

(4) 400 mg 2-Chlorchinolin und 450 mg Methylindandionnatrium wurden in 3 ccm Methanol 7 Stunden lang im Bombenrohr auf 160—70° erhitzt. Dabei hatten fich fchöne lange, faft farblofe Prismen gebildet. Nach dem Umkriftallifieren aus heißem Waffer waren fie völlig farblos geworden und zeigten einen Smp. von 196°. Die Verbindung erwies fich als Carboftyril. Es hatte alfo lediglich eine Hydrolyfe des Chlorchinolins eventuell unter vorheriger Bildung von Carboftyrilmethyläther ftattgefunden.

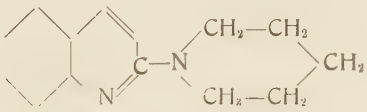
(5) 3,26 g Chlorchinolin und 3,64 g Methlindandionnatrium wurden vier Stunden lang im Bombenrohr mit 15 ccm Methanol auf 160° erhitzt; dann wurde das Ganze noch einen Tag ftehen gelaffen. Es hatten fich fchwach gelbgefärbte Nadeln gebildet. Das Reaktionsgemifch wurde mit Waffer verfetzt und die Nadeln abgefaugt. Sie wurden in Eiseffig gelöft. Durch vorfichtigen Waffer zufatz fiel die Verbindung wieder kriftallin aus. Der abgefaugte wäfferig-ölige Teil gab beim Anfäuern mit Effigfäure weitere

Mengen Öl. Aus diefen Anteilen war jedoch keine definierte Verbindung zu ifolieren.

Der Verfuch wurde nun wiederholt unter Anwendung von Cyanchinolin an Stelle des Chlorchinolins. Auch hier wurde die blaßgelbe Subftanz vom Smp. 335° erhalten. Sie gab mit derjenigen des vorigen Verfuchs keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analyfenwerte deuten darauf hin, daß diefer Stoff ein Selbftkondenfat von 3 Mol. Methylindandion fein dürfte. Diefe Frage wurde nicht näher unterfucht.

2-Piperidinochinolin.



1,63 g Chlorchinolin und 3 ccm Piperidin wurden anderthalb Stunden im Ölbad auf 120—30° erhitzt. Dabei wird die ganze Maffe feft. Man bewahrt fie einige Tage im Vacuumexficcator über Schwefelfäure auf, fodaß die Refte von freiem Piperidin abforbiert werden. Dann extrahiert man mit Äther, wobei falzfaures Piperidin ungelöft bleibt. Nach dem Abdunften des Äthers bleibt eine blätterige Subftanz zurück. Sie kann umkriftallifiert werden durch Auflöfen in Alkohol und Verfetzen mit Waffer bis zur eben bleibenden Trübung. Farblofe Blättchen vom Smp. 55°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Waffer.

3,5 mg: 0,346 ccm N_2, t = 22°, p = 754 mm.

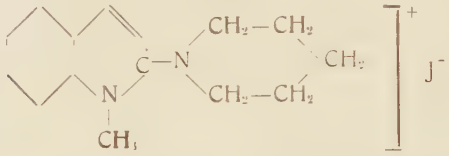
$C_{14}H_{16}N_2$: Ber. N = 13,20%.

Gef. N 13,00%.

Bei dem Umfatz von Cyanchinolin mit Piperidin unter den gleichen Bedingungen wird ebenfalls eine farblofe in Blättchen kriftallifierende Verbindung erhalten, die jedoch nach dem Umkriftallifieren aus heißem Waffer einen Smp. von 129—130° zeigte. Diefe

Verbindung erwies ſich identiſch mit Chinaldinſäure. Es hat alſo kein Umtauſch der Cyangruppe durch den Piperidinoreſt, ſondern eine glatte Verſeifung ſtattgefunden (v e r m u t l i c h durch primäre Addition von Piperidin unter Bildung eines Amidins).

2-Piperidinochinolinjodmethylat.



Äquimolekulare Mengen 2-Piperidinochinolin und Jodmethyl wurden in einer Druckflaſche 4 Stunden lang im Waſſerbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Erkalten eine feſte Maſſe. Es wird mit Äther ausgewaſchen. Das feſte Salz wird in Methanol gelöſt und durch Zuſatz von etwa des gleichen Volumens Äther kriſtallin niedergeſchlagen. Ganz ſchwachgelbe Kriſtalle, die bei 200° unter Zerſetzung ſchmelzen. Leicht löslich in Waſſer, Alkohol, Eisеſſig, Pyridin; unlöslich in Benzol und Äther.

38,61 mg: 70,68 mg CO_2, 18,46 mg H_2O.

$C_{15}H_{19}N_2J$: Ber. C = 50,85%, H = 5,36%.

Gef. C = 50,55%, H = 5,35%.

Bromchinophtalon und Methylmagnesiumbromid.

Das Bromchinophtalon wurde nach den Angaben A. E i b n e r s (Ann. 315, 340, 1901) dargeſtellt, doch wurde ſtatt bei Zimmertemperatur das Brom bei 40—45° einwirken gelaſſen. Man erhält ſo ein reineres Produkt mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Eine benzoliſche Löſung von Bromchinophtalon wurde zu einer ebenfalls benzoliſchen Löſung von Methylmagneſiumbromid gegeben und das Ganze zwei Tage auf dem Waſſerbad erhitzt. Die anfänglich farbloſe Löſung färbte ſich zuerſt gelb und dann orangerot. Die Weiterverarbeitung, die genau ſo durchgeführt wird wie beim nächſten Verſuch, ergibt auch hier N-Methylchinolingelb.

Chinolingelb und Methylmagnesiumbromid.

Von einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumbromid wurde der Äther abgedampft und durch Benzol ersetzt. Zu dieser Lösung wurde reines Chinolingelb in völlig trockenem Benzol gelöst zugegeben. Das Gemisch wurde 25 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde allmählich orangerot. Sodann wurde mit Eiswasser versetzt. Dabei schieden sich gelbe Flocken aus. Es wurde mit Salzsäure angesäuert, und die orangerote benzolische Lösung von den gelben Flocken und der wässerigen Flüssigkeit abgetrennt. Die gelben Flocken bestanden im wesentlichen aus unverändertem Chinolingelb. Die benzolische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Der Rückstand, eine rote Masse, zeigte einen Smp. von 235° (unscharf). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Methylalkohol stieg der Smp. auf 243°. Der Mischschmelzpunkt mit Chinolingelb zeigte eine Depression von etwa 10°, während mit N-Methylchinolingelb keine Depression eintrat. Das Produkt zeigte auch die Lösungsfarben des N-Methylchinolingelb. Es lag also ein etwas verunreinigtes N-Methylchinolingelb vor.

4-Piperidinochinolinjodmethylat.

4-Canchinolinjodmethylat und Piperidin werden in äquimolekularer Menge im Ölbad auf 110° erhitzt. Dabei tritt plötzlich Reaktion ein, und die ganze Masse wird intensiv violettblau. Das Gemisch wird dann im Vacuumexsiccator aufbewahrt zur Entfernung des nicht umgesetzten Pyperidins. Die dunkle Masse wird mit wenig Methylalkohol in der Kälte behandelt und die Lösung vom ungelösten dunklen zähen Öl abgegossen. Zur Lösung wird Äther gegeben; dadurch fällt ein kristalliner Körper in geringer Menge aus. Durch Umlösen aus Alkohol und Äther kann er weiter gereinigt werden.

Gelbe blätterige Kristalle, die erst über 300° schmelzen. In Wasser etwas löslich, ziemlich löslich in Alkohol. Die Lösungen sind gelb mit intensiver gelbgrüner Fluoreszenz.

Umſatz von 2-Chlorchinolin mit Indandion.

Äquimolekulare Mengen 2-Chlorchinolin und Indandion wurden mit 2 Mol. Natriummethylat in methylalkoholiſcher Löſung 8 Stunden im Bombenrohr auf 150—60° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde Bisindandion iſoliert. Daneben wurden noch einige hochſchmelzende Verbindungen vom Smp. 300°, 420° und noch höher gefaßt. Der Stoff vom Smp. 300° iſt gelb und löſte ſich in Pyridin mit grüner Farbe. Das höchſt ſchmelzende Produkt iſt intenſiv grün; es iſt in den gebräuchlichen Löſungsmitteln unlöslich. Auf die nähere Unterſuchung dieſer Verbindungen wurde einſtweilen verzichtet. Die Bildung von Chinolingelb wurde nicht beobachet.

Lebenslauf:

Ich, Baboo Vanmalidas Mehta, wurde am 28. Februar 1911 in Khuntwada (Distrikt Mahuva, Kathiawar, Indien) geboren. Von 1916 bis 1922 beſuchte ich die Vorſchule, 1922 bis 1925 die Mittelſchule in Savarkundla, 1925 bis 1929 die Manji Nathoobhai High School in Mahuva. 1929 beſtand ich die Reifeprüfung, worauf ich mich dem Studium der Chemie, Phyſik und Mathematik an der Univerſität Bombay (St. Xavier's College) widmete. Am 27. Juni 1932 beſtand ich das „Zwiſchenexamen" der Univerſität Bombay. Im September 1932 kam ich nach Deutſchland mit der Abſicht, hier weiter zu ſtudieren. Im Frühjahr 1933 beſtand ich die Sprachprüfung im Deutſchen Inſtitut für Ausländer an der Univerſität Berlin. In Berlin wurde ich im Sommerſemeſter 1933 immatrikuliert und ſtudierte dort fünf Semeſter Chemie. Im Januar 1935 beſtand ich das erſte Verbandsexamen unter der Leitung des Herrn Profeſſors Dr. W. Schlenck. Herbſt 1935 bezog ich die Univerſität Bonn, wo ich im Winterſemeſter unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Dr. P. Pfeiffer das zweite Verbandsexamen beſtand. Seitdem war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Diſſertation beſchäftigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1937.